



日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 3月23日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第095475号

願 人  
Applicant(s):

住友特殊金属株式会社

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

1999年 3月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

山佐 建



【書類名】	特許願
【整理番号】	P6350SS
【特記事項】	特許法第30条第1項の規定の適用を受けようとする特 許出願
【提出日】	平成10年 3月23日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01F 1/00
【発明の名称】	永久磁石
【請求項の数】	11
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊 金属株式会社 山崎製作所内
【氏名】	楳田 顕発明者】
【特許出願人】	
【識別番号】	000183417
【住所又は居所】	大阪市中央区北浜4丁目7番19号
【氏名又は名称】	住友特殊金属株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100080816
【弁理士】	
【氏名又は名称】	加藤 朝道
【電話番号】	045-476-1131
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	030362
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【包括委任状番号】 9105343

\*\*\*

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号住友特殊金  
属株式会社山崎製作所内

【発明者】

【氏名】

山下 治

【書類名】 明細書  
 【発明の名称】 永久磁石  
 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

強磁性相と粒界相を有し、前記強磁性相と前記粒界相が整合していることを特徴とする永久磁石。

【請求項 2】

前記強磁性相と前記粒界相の界面を挟んだ原子配列が規則的であることを特徴とする請求項 1 記載の永久磁石。

【請求項 3】

前記粒界相が、前記強磁性相に対して整合する結晶型、面指数及び方位指数を有して存在することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の永久磁石。

【請求項 4】

前記強磁性相の界面に隣接する位置における結晶磁気異方性が、該強磁性相内部の結晶磁気異方性の半分以上であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一記載の永久磁石。

【請求項 5】

強磁性粒子の最外殻における結晶磁気異方性が、該強磁性粒子内部の結晶磁気異方性の半分以上であることを特徴とする永久磁石。

【請求項 6】

前記強磁性粒子の最外殻における結晶磁気異方性が、該強磁性粒子内部の結晶磁気異方性より高いことを特徴とする請求項 5 記載の永久磁石。

【請求項 7】

前記強磁性粒子の最外殻から 5 原子層以内である外殻の結晶磁気異方性が該強磁性粒子内部の結晶磁気異方性より高いことを特徴とする請求項 6 記載の永久磁石。

【請求項 8】

主として希土類元素の結晶場によって結晶磁気異方性が発現する強磁性粒子と、粒界相と、を含み、

前記強磁性粒子の最外殻に位置する希土類元素イオンに隣接する前記粒界相において、前記希土類元素イオンの4f電子雲が伸びている方向に陽イオンが位置することを特徴とする永久磁石。

【請求項9】

前記陽イオン源は、Be、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、Mo、Cd、In、Sn、Ba、Hf、Ta、Ir、Pbの一種以上であることを特徴とする請求項8記載の永久磁石。

【請求項10】

主として希土類元素の結晶場によって結晶磁気異性が発現する強磁性粒子に陽イオン源を添加し、

少なくとも前記強磁性粒子に隣接する粒界相部分に前記陽イオン源を含む結晶を析出し、該強磁性粒子に隣接する粒界相の結晶構造において、該強磁性粒子の最外殻に位置する希土類元素イオンの4f電子雲が伸びている方向に陽イオンを位置させることを特徴とする永久磁石の製造方法。

【請求項11】

強磁性相と粒界相が整合するように該強磁性相の結晶構造に応じて、該粒界相の組成、両相が共存した状態における結晶型、及び面指数及び方位指数を設定することを特徴とする永久磁石の設計方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は永久磁石に関し、特に、永久磁石原料、永久磁石中間体及び最終製品である永久磁石に関する。

【0002】

【従来の技術】

実用されている永久磁石の保磁力発生機構には、単磁区粒子理論型、核生成型、及びピンギング型などがある。これらのうち、核生成型の保磁力発生機構は、単磁区粒子径以上の大きさの結晶粒径を有する焼結磁石が大きな保磁力を発生する理由を説明するために導入されたもので、結晶粒界付近における逆磁区の核生成

の容易さが、その結晶粒の保磁力を決定しているという考え方である。この型の磁石は着磁特性に特徴があり、初期磁化過程での磁化の飽和は比較的低い印加磁界で起こるが、十分な保磁力を得るには飽和磁化以上の磁界を加える必要がある。これは、高い磁界によって粒内に残存する逆磁区が完全に追い出されることにより、高い保磁力が発生するためと考えられている。核生成型の保磁力発生機構を有する磁石には、 $\text{SmCo}_5$ 系焼結磁石、Nd-Fe-B系焼結磁石などがある。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記の核生成型磁石に関する従来の技術に以下の問題点があることを知見した。すなわち、従来の技術では核生成型の磁石の保磁力が逆磁区の核生成に支配されていることが予見されていたが、逆磁区の核生成を抑制し、保磁力を向上させる具体的な手段については十分な知見が得られていない。例えば、Nd-Fe-B系焼結磁石ではNd-richな粒界相の存在が保磁力を高めるはたらきをしていることが知られているが、そのメカニズムの詳細は不明である。

#### 【0004】

本発明は、高い磁気性能を有する永久磁石を設計するための指針を提供することを課題とする。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

従来、磁石の磁気特性、なかでも保磁力を決定する主相（以下、本明細書中で“主相”とは“強磁性を発揮する相”をいうものとする、主相は半分以上存在することが好ましい）、粒界相間の界面の構造が未知であった。このため、従来技術では、磁石の製造工程の各種の条件を最適化することで、経験的に磁石の磁気特性を向上させている。このような経験的な手法は、試料作成及び評価のための時間及び費用がかかる上に、磁石特性をさらに向上させるには限界がある。

#### 【0006】

そこで、本発明者らは、経験的な手法に依拠せず、理想的な界面の構造はどうあるべきかという根本的な問題を探索した結果、核生成型の保磁力発生機構を示す種々の磁石材料において、核生成の容易さが磁石相の最外殻近傍における結晶

磁気異方性の大きさに依存しており、最外殻近傍の異方性定数 $k_1$ の値を少なくとも内部と同等、もしくはそれ以上に制御することにより核生成が抑制され、磁石の保磁力を高めることができることを見出し、さらに鋭意研究を進めた結果、本発明を完成するに至ったものである。

## 【0007】

本発明は第1の視点において次の要素を有する。強磁性相と前記粒界相が整合していること。第2の視点において、強磁性相と粒界相の界面を挟んだ原子配列が規則的であること。第3の視点において、粒界相が、強磁性相に対して整合する結晶型、面指数及び方位指数（結晶方向）を有して存在すること。第4の視点において、強磁性相の界面に隣接する位置における結晶磁気異方性が、強磁性粒子内部の結晶磁気異方性の半分以上であること。

## 【0008】

第5の視点において、強磁性粒子の最外殻における結晶磁気異方性が内部の結晶磁気異方性の半分以上であること。第6の視点において、強磁性粒子の最外殻における結晶磁気異方性が内部の結晶磁気異方性より高いこと。第7の視点において、強磁性粒子の最外殻から5原子層以内である外殻の結晶磁気異方性が内部の結晶磁気異方性より高いこと。第8の視点において、強磁性粒子の結晶磁気異方性は主として希土類元素の結晶場によって発現するものであること。強磁性粒子の外殻に位置する希土類元素イオンに隣接する粒界相において、希土類元素イオンの4f電子雲が伸びている方向に陽イオンが位置すること。第9の視点において、陽イオン源は、Be、Mg、Al、Si、P、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、Mo、Cd、In、Sn、Ba、Hf、Ta、Ir、Pbの一種以上であること。

## 【0009】

第10の視点において、主として希土類元素の結晶場によって結晶磁気異方性が発現する強磁性粒子に陽イオン源を添加すること。少なくとも強磁性粒子に隣接する粒界相部分に陽イオン源を含む結晶を析出すること。強磁性相に隣接する粒界相の結晶構造において、強磁性粒子の最外殻に位置する希土類元素イオンの4f電子雲が伸びている方向に直交する方向に陽イオンを位置させること。第1

1の視点において、強磁性相と粒界相が整合するように、強磁性相の結晶構造に応じて、粒界相の、組成、両相が共存した状態における結晶型、面指数及び方位指数（結晶方向）を決定すること。

### 【0010】

図1、図2（A）及び（B）を参照して、主相（強磁性相）と粒界相がその界面で整合している場合と、整合していない場合とで、界面近傍における結晶磁気異方性の分布の相違を説明する。図1又は図2（A）及び（B）において、横軸の“最外殻”とは主相の最も外側の原子層の位置を示し、“第2層”、“第3層”とはそれぞれ最外殻位置から内部に向かって数えて2番目、3番目の原子層の位置を示す。第n層とは最外殻からの距離が遠く、界面からの影響が無視できる位置を示す。図1のグラフ中、縦軸は主相の一軸異方性定数 $K_1$ （結晶磁気異方性の強さを示す）の大きさを示し、 $K_1$ の値が大きいほど主相の自発磁化の向きは磁化容易軸（c軸）の方向で安定化する。また、図1中、実施例（本発明）は図2（A）に示すように主相と粒界相が界面で整合している条件での $K_1$ の計算値を示し、比較例は図2（B）に示すように粒界相の欠落などによって界面の不整合などがある場合の $K_1$ の計算値を示している。

### 【0011】

図1を参照して、比較例においては、界面からの距離によって異方性定数 $K_1$ の大きさが大きく変化し、最外殻における $K_1$ の値が内部に比べて著しく低下している。一方、実施例においては、界面からの距離によって異方性定数 $K_1$ の大きさがあまり変化せず、むしろ最外殻相において異方性定数 $K_1$ が上昇している。従って、比較例によれば、最外殻において逆磁区の核生成に要するエネルギーが局所的に低下して核生成と磁化反転が容易になるため、磁石の保磁力が低下する。一方、実施例によれば、最外殻における $K_1$ がむしろ内部より高いため、界面における逆磁区の核生成が抑制され、その結果磁石の保磁力が増加する。

### 【0012】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施の形態を説明するが、本発明は下記に記載された特定の組成に限定されるものではなく、永久磁石及びその製造方法全般に亘る指針を提



供するものである。本発明は、特に核生成型の永久磁石に適用されるが、その他、単磁区粒子理論型、ビニング型などにも適用可能である。核生成型の永久磁石を例示すれば、Nd-Fe-B ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  など)、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 、 $\text{SmCo}_5$  である。ここで、一例として、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相の場合、粒界相の存在が界面近傍における主相の結晶磁気異方性を高める理由を説明する。

## 【0013】

〔粒界相のはたらき〕

Nd-Fe-B系磁石の主相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の結晶磁気異方性は結晶中のNd原子の位置によって決まる。Nd原子とB原子は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 正方晶の底面と $z=1/2c_0$ の面のみ存在する。Nd原子は結晶中で電子を放出して $\text{Nd}^{3+}$ イオンの形で存在する。

## 【0014】

$\text{Nd}^{3+}$ イオンの4f電子はドーナツ状に広がった空間分布をしており、その磁気モーメントJの向きは4f電子雲が広がった面に垂直に立っている。 $\text{Nd}^{3+}$ イオンの4f電子のドーナツ状の電子雲は底面内で近接する $\text{Nd}^{3+}$ イオンや $\text{B}^{3+}$ イオンの+電荷に引っ張られるため、磁気モーメントJの向きは底面に垂直な方向、すなわちc軸方向に固定される。これが、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の強い軸磁気異方性の原因である。Ndなどの軽希土類とFeなどの遷移金属との化合物中では、両者の磁気モーメントは交換相互作用により平行にそろった傾向があり、その結果として $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相全体の磁気モーメントはc軸方向に向く。

## 【0015】

いま、粒界相と共存していない $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶の最外殻を考えると、最も外側の $\text{Nd}^{3+}$ イオンは、内部の $\text{Nd}^{3+}$ イオンに比べて近接する $\text{Nd}^{3+}$ イオンや $\text{B}^{3+}$ イオンの数が少ない。したがって、上述した4f電子雲の広がりを底面内方向に固定する力が弱く、その結果として磁気モーメントのc軸方向への固定が不十分となる。このような最外殻部分では、結晶磁気異方性が局所的に大きく低下し、逆磁区の核生成に要するエネルギーが低くなり、容易に核生成が起こって磁石の保磁力が低下する。

## 【0016】

ここで、主相の最外殻に隣接する形でCaメタルなどの粒界相が存在する場合は

、欠落した $\text{Nd}^{3+}$ イオンや $\text{B}^{3+}$ イオンの代わりとなる陽イオンが隣接するため、粒界相が全くない場合に比べて結晶磁気異方性は高まる。特に、主相の最外殻 $\text{Nd}^{3+}$ イオンのa軸方向近傍に粒界相の強い陽イオンが位置するような両相の位置関係になった場合、 $K_1$ の値は主相内部に比べて逆に高くなり、高保磁力の磁石が得られる。上記の好ましい位置関係は、主相と粒界相が整合性のある界面で接しており、かつ両相が特定の結晶方位関係を持つ場合に形成される率が高くなる。

#### 【0017】

粒界相の陽イオンが主相 $\text{Nd}^{3+}$ イオンのc軸方向近傍に配置されると、結晶磁気異方性は低くなってしまう。しかし、実際の界面でのc軸方向の積層順序は、主相のNd原子層に隣接して粒界相が積層することではなく、主相のFe原子層の上に粒界相が積層されるため、粒界相の陽イオンの電荷はFe原子層によって遮蔽され、結晶磁気異方性はさほど低下しない。

#### 【0018】

【界面における結晶学的方位関係】

図3は、互いに整合している $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ 主相 (R:Yを含む希土類元素、TM:FeないしCo) とR-TM粒界相の顕微鏡写真であり、図4は図3に示した主相の制限視野電子線回折像であり、図5は図3に示した粒界相の制限視野電子線回折像である。解析の結果、界面における両相の結晶学的方位関係は、次の通り表され、その方位関係のずれが平行から $5^\circ$ 以内である。

#### 【0019】

##### 【化1】

(001)主相// (110)粒界相かつ [110]主相//[001]粒界相

#### 【0020】

このように整合した界面を有する焼結磁石の保磁力は、同様の組成を有するが界面が整合していない焼結磁石の保磁力に対して顕著に高くなる (整合の場合  $iH_c = 15.3\text{kOe}$ 、不整合の場合  $7.2\text{kOe}$ )。なお、界面において、主相と粒界相が50%以上整合していることが好ましい。

#### 【0021】

〔異方性定数〕

本発明に基づく永久磁石において、強磁性相の最外殻近傍の異方性定数 $K_1$ の値は内部と同等、もしくはそれ以上であることが好ましい。この場合の同等とは、内部での値の少なくとも50%以上である。強磁性粒子の最外殻部における結晶磁気異方性が、粒界相が存在しない場合の該強磁性粒子の最外殻部の結晶磁気異方に比べて強められることが好ましい。

〔0022〕

〔結晶磁気異方性の分布〕

また、非晶質でない特定の結晶構造を持ち、かつ室温において強磁性体である金属、合金、または金属間化合物の少なくとも1種の結晶粒からなる永久磁石において、該結晶粒の最外殻位置での結晶磁気異方性が、結晶粒外部の影響が無視できる結晶粒内部（中心部）と同等であるか、もしくは向上し、内部に比べて大きく減少することのないことが好ましい。実用的な保磁力を得るために、結晶粒の最外殻位置での結晶磁気異方性は、結晶粒外部の影響が無視できる内部の結晶磁気異方性の半分以上であることが好ましい。

〔0023〕

〔囲まれた主相、離隔構造〕

非晶質でない特定の結晶構造を持ち、かつ室温において強磁性体である金属、合金、または金属間化合物からなる主相と、金属、合金、または金属間化合物からなり、かつ主相の周囲を取り囲む形で存在する粒界相の少なくとも2相で構成されることが好ましい。粒界相は、主相を構成する強磁性相（強磁性粒子）の一部ないし全部を囲むことにより保磁力向上が見られる。強磁性相（強磁性粒子）が粒界相によって半分以上囲まれていることが好ましい。また、主相を構成する一つの強磁性粒子と、他の強磁性粒子が互いに離隔されていることが好ましい。また、実質的に非磁性の粒界相によって、一つの強磁性粒子と、他の強磁性粒子とが部分的ないし全体的に互いに離隔されていることが好ましい。

〔0024〕

〔主相と粒界相の好ましい組み合わせ〕

本発明において、主相として好ましい金属、合金または金属間化合物は、永久

磁石の主相として優れた性質を有するものがよく、具体的には、飽和磁化が高く、キュリー温度が室温以上で十分に高いものがよい。上記の条件を満たす強磁性体の例を列挙すれば、Fe、Co、Ni、Fe-Co合金、Fe-Ni合金、Fe-Co-Ni合金、Pt-Co合金、Mn-Bi合金、 $\text{SmCo}_5$ 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 、 $\text{Ne}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  などがあるが、以上に挙げた例は本発明の適用範囲を限定するものではない。

#### 【0025】

本発明において、粒界相として好ましい金属、合金、または金属間化合物は、室温よりも高く、かつ、主相の融点、または分解速度よりも低い融点、または分解温度を有し、熱処理によって主相の周りに拡散させることが容易なものがよい。また、粒界相を構成する原子は主相の最外殻原子に対して陽イオンとしてふるまい、主相の結晶磁気異方性を高めるものが好ましい。上記の条件を満たす金属を例示すれば、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、すべての遷移金属元素（Zn、Cdを含む）、Al、Ga、In、Tl、Sn、Pbなどである。また、これらの金属同士の合金、または金属間化合物も粒界相となり得るが、以上に挙げた例は本発明の適用範囲を限定するものではない。

#### 【0026】

上記の主相と粒界相の組み合わせは、例えば $\text{SmCo}_5$ 主相と $\gamma$ 粒界相のように、両相がある温度域で平衡に共存するものが好ましい。また、例えば $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 主相とZn相の反応で金属間化合物相（ $\Gamma$ -FeZn）が形成されるように、主相と第2相とが反応することにより粒界に好ましい第3相を形成してもよい。後者の場合には、第3相が本発明でいうところの粒界相となる。

#### 【0027】

##### 【微量添加元素の範囲】

本発明において、主相と粒界相との整合性を高めるために主として金属元素を微量に添加することは好ましい実施形態である。上記の微量添加元素は、粒界相に濃縮偏在して界面の濡れ性を高めたり、あるいは界面の不整合な位置に拡散して粒界相の格子定数を調整して界面エネルギーを下げ、界面の整合性を高める効果があり、その結果として磁石の保磁力が向上する。

#### 【0028】

上記の働きをする微量添加元素としては、粒界相中に固溶しうる元素が好ましく、例えば、Al、Si、P、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、これら以外の上述の金属元素などがあるが、以上に挙げた例は本発明の適用範囲を限定するものではない。上記の目的で添加する元素の添加量は、磁石全体に対する割合で1.0wt%以下で良好な磁石の残留磁束密度が得られ、0.05wt%以上で所定の効果が得られるので、添加量の範囲は0.05~1.0wt%が好ましい。より好ましい範囲は0.1~0.5wt%である。微量添加元素の添加方法は、母合金に初めから含有させる、粉末冶金的手法で後から添加するなど、磁石の製造方法に応じて適宜選択できる。また、上記微量元素などが主相（強磁性相）に侵入し又は主相を構成する元素を置換してもよい。

## 【0029】

## 〔磁性相と粒界相の結晶構造〕

粒界相の結晶構造は、磁性相の結晶構造と似ていることが好ましい。さらに、粒界相の結晶構造と磁性相の結晶構造とが特定の方位関係にあることが好ましい。これによって、粒界相側の特定原子と主相側の特定原子の整合性が高まる。例えば、正方晶R2TM14B金属間化合物(R:Yを含む希土類元素、TM:FeまたはCo)からなる主相と、R-TM合金からなる粒界相から構成される永久磁石においては、該主相と該粒界相の界面近傍における該粒界相の結晶構造が面心立方構造であることが好ましい。さらに、面指数と方位指数に関して、該主相と該粒界相との界面近傍における結晶学的方位関係が下記の通りであることが好ましい。

## 【0030】

## 【化2】

- (001)主相//[110]粒界相かつ[110]主相//[001]粒界相 … (A)  
 (001)主相//[221]粒界相かつ[110]主相//[11 $\bar{1}$ ]粒界相 … (B)  
 (001)主相//[111]粒界相かつ[100]主相//[1 $\bar{1}$ 0]粒界相 … (C)

## 【0031】

正方晶R2TM14B金属間化合物(R:Yを含む希土類元素、TM:FeまたはCo)からなる主相と、R3TM合金からなる粒界相から構成される永久磁石においては、該主相と

該粒界相の界面近傍における該粒界相の結晶構造が斜方晶構造であることが好ましい。さらに、面指数と方位指数に関して、該主相と該粒界相との界面近傍における結晶学的方位関係が下記の通りであることが好ましい。

【0032】

【化3】

(001)主相//[001]粒界相かつ[110]主相//[110]粒界相 … (D)  
 (001)主相//[110]粒界相かつ[110]主相//[001]粒界相 … (E)  
 (001)主相//[221]粒界相かつ[110]主相//[111]粒界相 … (F)  
 (001)主相//[111]粒界相かつ[100]主相//[110]粒界相 … (G)

【0033】

粒界相は、その主相との界面近傍（高々数原子層）の原子が主相側と整合であればよく、非晶質、部分的に非晶質、ほとんどが非晶質であってもよい。また、界面の一部が整合であることによって効果が得られるが、界面の半分以上が整合であることが好ましい。また、主相と粒界相は、その界面近傍に格子欠陥がなく連続性が維持され規則的であることが好ましいが、一部格子欠陥があってもよい。

【0034】

本発明に基づく永久磁石において、強磁性相はある条件下で実用的な保磁力を示すものであればよく、金属、合金、金属間化合物、半金属、その他の化合物の一種以上から構成することが可能である。また、本発明の原理は、永久磁石原料から中間体さらに最終製品としての永久磁石及びそれらの製造方法まで適用される。例えば、永久磁石原料としては、鑄造粉碎法、急冷薄板粉碎法、超急冷法、直接還元法、水素含有崩壊法、アトマイズ法によって得られる粉末がある。中間体としては、粉碎されて粉末冶金法の原料とする急冷薄板、熱処理されて一部又は全部が結晶化する非晶質体（一部又は全部）がある。最終製品である永久磁石としては、それらの粉末を焼結又はボンド等によってバルク化した磁石、鑄造磁石、圧延磁石、さらに、スパッタリング法、イオンプレーティング法、PVD法

又はCVD法などによる薄膜磁石などがある。さらに、永久磁石原料又は最終製品として永久磁石の製造方法として、メカニカルアロイング法、ホットプレス法、ホットフォーミング法、熱間・冷間圧延法、HDDR法、押出法、ダイアップセット法などがあり、特に限定されない。

【0035】

【実施例】

【実施例1】

粒径 $10\mu\text{m}$ の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒を磁界中で配向しながらプレス成形した後、成形体の表面に $200\mu\text{m}$ 以下に砕いたCaメタルを5wt%だけまぶして、真空中で $800^\circ\text{C}$ 、1h加熱した後、冷却した。得られた試料は主相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒の周りをCaメタルの粒界相が囲んだ構造になっており、両相は整合な界面を介して直接接していた。この試料の保磁力は $1.3\text{MA/m}$ であった。

【0036】

【比較例1】

実施例1で得られた成形体を、そのまま真空中で $1060^\circ\text{C}$ 、1h加熱した後、冷却した。得られた試料の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒は、互いの接点で焼結ネックを形成している他は多くの空隙を含み、空隙部の結晶粒の表面には酸化物相が形成されていた。この試料の保磁力は $0.1\text{MA/m}$ であった。

【0037】

【実施例2】

粒径 $10\mu\text{m}$ の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  ( $x$ は約3)結晶粒の表面に無電解メッキ法によりZnを2wt%だけコーティングし、その後、真空中で $450^\circ\text{C}$ 、1h加熱した後、冷却した。得られた試料は、主相である $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 結晶粒の周りをZnメタル相が囲んだ構造になっており、両相は整合な界面を介して直接接していた。この試料の保磁力は $1.9\text{MA/m}$ であった。

【0038】

【比較例2】

実施例2で得られたZnメッキ後の試料は、主相とZnメタル相の界面の結晶性が乱れており、界面の整合性がなかった。この試料の保磁力は $0.3\text{MA/m}$ であった。

【0039】

〔実施例3〕

基板を700℃に加熱しながらスパッタリング法で作製した厚さ80 $\mu$ mのSmCo<sub>5</sub>薄膜の表面に、基板を400℃に加熱しながらYをスパッタリング法で厚さ5 $\mu$ mになるようにコーティングした。X線回折により、得られた試料膜中のSmCo<sub>5</sub>の結晶構造は六方晶のCaCu<sub>5</sub>型構造、Yは六方最密構造であるLa型構造をとっており、両者の結晶方位はいずれもc軸が膜面に垂直であった。また、透過電子顕微鏡で試料の断面組織を観察した結果、SmCo<sub>5</sub>相は直径数 $\mu$ mの柱状晶をなしており、また、SmCo<sub>5</sub>相とY相の界面は整合であった。この薄膜の保磁力は1.5MA/mであった。

【0040】

〔比較例3〕

実施例3で得られた厚さ80 $\mu$ mのSmCo<sub>5</sub>薄膜の表面に、基板加熱をせずにYをスパッタリング法で厚さ5 $\mu$ mになるようにコーティングした。得られた試料膜中のSmCo<sub>5</sub>の結晶構造は六方晶のCaCu<sub>5</sub>型構造、Yは六方最密構造であるLa型構造をとっており、SmCo<sub>5</sub>相の結晶方位はc軸が膜面に垂直であったが、Y相のc軸は膜面に対してランダムな方向に向いていた。また、SmCo<sub>5</sub>相とY相の界面は不整合であった。この薄膜の保磁力は0.2MA/mであった。

【0041】

〔実施例4：微量添加元素の実施例〕

粒径10 $\mu$ mのSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>粉末90gと、Zrを0.2wt%含有するNd合金の粉末10gを混合し、磁界中で成形した後、真空中、1150℃で2h焼結し、室温まで冷却した。得られた焼結体はSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>の主相とNd-Zr合金の粒界相からなり、両相の界面は整合であった。この焼結体の保磁力は1.1MA/mであった。

【0042】

〔比較例4〕

粒径10 $\mu$ mのSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>粉末90gと、Ndの粉末10gを混合し、磁界中で成形した後、真空中、1150℃で2h焼結し、室温まで冷却した。得られた焼結体はSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>の主相とNdの粒界相からなっていた。両相の界面付近には多くの積層欠陥や転位が見られ、界面は不整合であった。この焼結体の保磁力は0.4MA/mであった。



【0043】

## 【発明の効果】

本発明によれば、高い磁気性能（特に保磁力）を有する永久磁石を設計するための指針が提供される。従来、保磁力を決定する主相と粒界相間の界面の構造が未知であったが、本発明によって、保磁力を向上させるための理想的な界面の構造が明らかにされたことにより、新たな永久磁石の開発の指針が提供されると共に、既存の永久磁石の保磁力のさらなる向上が可能となる。この結果、新規な磁石材料の発見が容易となり、今まで保磁力が低いため実用されていない永久磁石の実用化も可能となり、また最適組成決定も容易化される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

界面からの距離と結晶磁気異方性の関係を説明するための図であって、白丸が実施例の一軸異方性定数 $K_1$ 、黒丸が比較例の一軸異方性定数 $K_1$ を示す。

## 【図2】

(A) は主相と粒界相が整合している様子を示すモデル図、(B) 主相と粒界相が整合していない様子を示すモデル図である。

## 【図3】

主相と粒界相が整合している永久磁石を撮影した電子顕微鏡写真である。

## 【図4】

図3に示した主相側の制限視野電子線回折像を示す結晶構造の写真である。

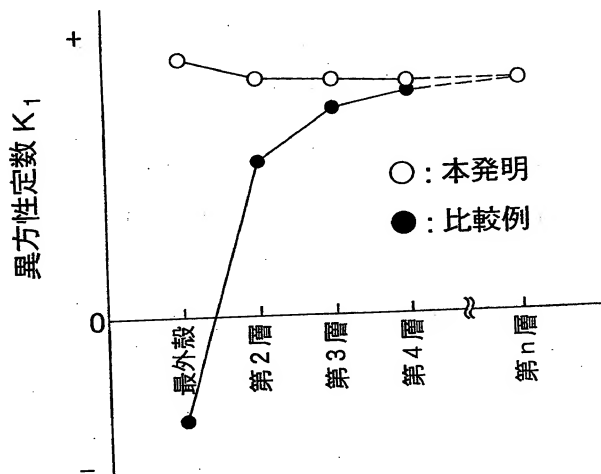
## 【図5】

図3に示した粒界相側の制限視野電子線回折像を示す結晶構造の写真である。

【書類名】

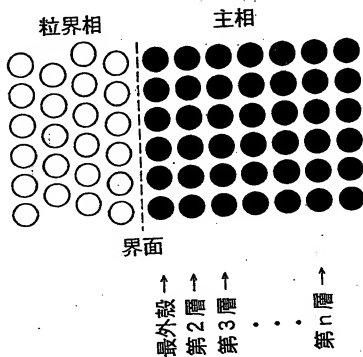
図面

【図1】

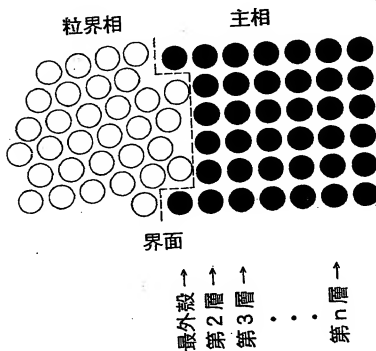


【図2】

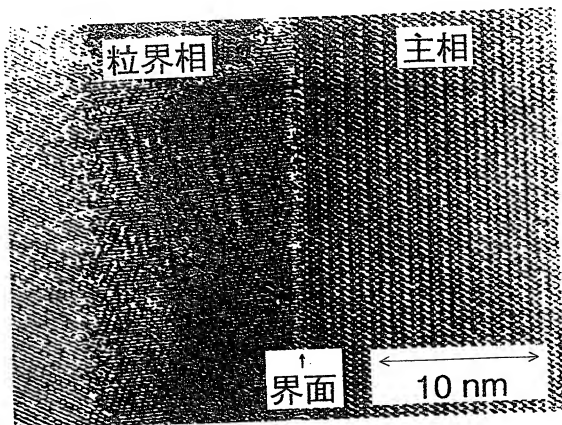
(A)



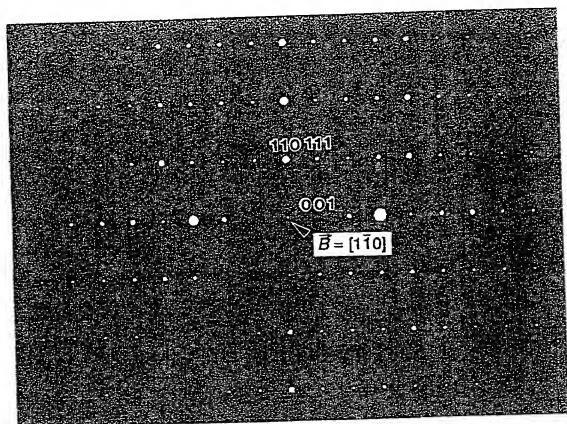
(B)



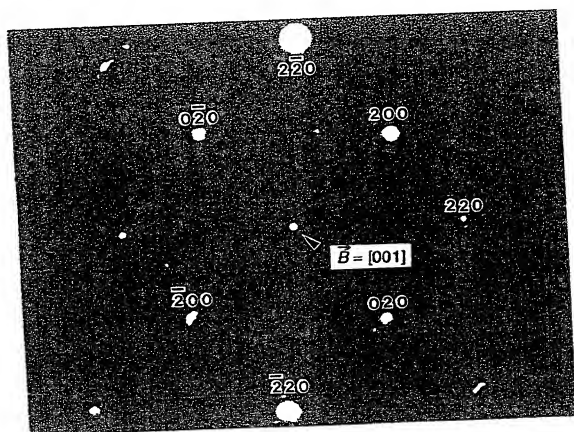
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

高磁気性能を有する永久磁石を設計するための指針を提供すること。

【解決手段】

強磁性相と粒界相が整合である永久磁石、主相の最外殻近傍での結晶磁気異方が内部と同等以上の強さを持ち逆磁区の核生成が抑制されている永久磁石。

【選択図】

図 1

【書類名】  
【訂正書類】

職権訂正データ  
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

【住所又は居所】

【氏名又は名称】

【代理人】

【識別番号】

【住所又は居所】

【氏名又は名称】

000183417

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

住友特殊金属株式会社

申請人

100080816

神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目20番12号

望星ビル7階加藤内外特許事務所

加藤 朝道



【書類名】 手続補正書  
 【提出日】 平成10年 4月21日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【事件の表示】

【出願番号】 平成10年特許願第 95475号  
 【補正をする者】

【事件との関係】 特許出願人  
 【識別番号】 000183417  
 【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080816  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 加藤 朝道  
 【電話番号】 045-476-1131

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 0010  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 1

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 0011  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 2

【手続補正 3】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 0014  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 3

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 0021  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 4

【手続補正 5】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 0026  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 5

【手続補正 6】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 0029  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 6

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 0031  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 7

【手続補正 8】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 図1  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 8  
 【ブルーの可否】 要

【0010】

図1、図2（A）及び（B）を参照して、主相（強磁性相）と粒界相がその界面で整合している場合と、整合していない場合とで、界面近傍における結晶磁気異方性の分布の相違を説明する。図1又は図2（A）及び（B）において、横軸の“最外殻”とは主相の最も外側の原子層の位置を示し、“第2層”  
4;、“第3層”とはそれぞれ最外殻位置から内部に向かって数えて2番目、3番目の原子層の位置を示す。第n層とは最外殻からの距離が遠く、界面からの影響が無視できる位置を示す。図1のグラフ中、縦軸は主相の一軸異方性定数 $K_1$ （結晶磁気異方性の強さを示す）の大きさを示し、 $K_1$ の値が大きいほど主相の自発磁化の向きは磁化容易軸（c軸）の方向で安定化する。また、図1中、実施例（本発明）は図2（A）に示すように主相と粒界相が界面で整合している条件での $K_1$ の計算値を示し、比較例は図2（B）に示すように粒界相の欠落などによって界面の不整合などがある場合の $K_1$ の計算値を示している。

【0011】

図1を参照して、比較例においては、界面からの距離によって異方性定数 $K_1$ の大きさが大きく変化し、最外殻における $K_1$ の値が内部に比べて著しく低下している。一方、実施例においては、界面からの距離によって異方性定数 $K_1$ の大きさがあまり変化せず、むしろ最外殻相において異方性定数 $K_1$ が上昇している。従って、比較例によれば、最外殻において逆磁区の核生成に要するエネルギーが局所的に低下して核生成と磁化反転が容易になるため、磁石の保磁力が低下する。一方、実施例によれば、最外殻における $K_1$ がむしろ内部より高いため、界面における逆磁区の核生成が抑制され、その結果磁石の保磁力が増加する。

【0014】

$\text{Nd}^{3+}$  イオンの4f電子はドーナツ状に広がった空間分布をしており、その磁気モーメントJの向きは4f電子雲が広がった面に垂直に立っている。 $\text{Nd}^{3+}$  イオンの4f電子のドーナツ状の電子雲は底面内で近接する $\text{Nd}^{3+}$  イオンや $\text{B}^{3+}$  イオンの+電荷に引っ張られるため、磁気モーメントJの向きは底面に垂直な方向、すなわちc軸方向に固定される。これが、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の強い一軸磁気異方性の原因である。 $\text{Nd}$ などの軽希土類と $\text{Fe}$ などの遷移金属との化合物中では、両者の磁気モーメントは交換相互作用により平行にそろう傾向があり、その結果として $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相全体の磁気モーメントはc軸方向に向く。

【0021】

[異方性定数]

本発明に基づく永久磁石において、強磁性相の最外殻近傍の異方性定数 $K_1$ の値は内部と同等、もしくはそれ以上であることが好ましい。この場合の同等とは、内部での値の少なくとも50%以上である。強磁性粒子の最外殻部における結晶磁気異方性が、粒界相が存在しない場合の該強磁性粒子の最外殻部の結晶磁気異方に比べて強められることが好ましい。

【0026】

上記の主相と粒界相の組み合わせは、例えば $\text{SmCo}_5$ 主相と $\gamma$ 粒界相のように、両相がある温度域で平衡に共存するものが好ましい。また、例えば $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 主相と $\text{Zn}$ 相の反応で金属間化合物相（ $\Gamma\text{-FeZn}$ ）が形成されるように、主相と第2相とが反応することにより粒界に好ましい第3相を形成してもよい。後者の場合には、第3相が本発明でいうところの粒界相となる。

【0029】

## [磁性相と粒界相の結晶構造]

粒界相の結晶構造は、磁性相の結晶構造と似ていることが好ましい。さらに、粒界相の結晶構造と磁性相の結晶構造とが特定の方位関係にあることが好ましい。これによって、粒界相側の特定原子と主相側の特定原子の整合性が高まる。例えば、正方晶 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物(R:Yを含む希土類元素、TM:FeまたはCo)からなる主相と、R-TM合金からなる粒界相から構成される永久磁石においては、該主相と該粒界相の界面近傍における該粒界相の結晶構造が面心立方構造であることが好ましい。さらに、面指数と方位指数に関して、該主相と該粒界相との界面近傍における結晶学的方位関係が下記の通りであることが好ましい。



## 【0031】

正方晶 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物( $R:Y$ を含む希土類元素、 $TM:Fe$ または $Co$ )からなる主相と、 $R_3TM$ 合金からなる粒界相から構成される永久磁石においては、該主相と該粒界相の界面近傍における該粒界相の結晶構造が斜方晶構造であることが好ましい。さらに、面指数と方位指数に関して、該主相と該粒界相との界面近傍における結晶学的方位関係が下記の通りであることが好ましい。

【図1】

界面からの距離と結晶磁気異方性の関係を説明するための図であって、白丸が実施例の一軸異方性定数 $K_1$ 、黒丸が比較例の一軸異方性定数 $K_1$ を示す。

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

手続補正書

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】

【識別番号】

000183417

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

【氏名又は名称】

住友特殊金属株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100080816

【住所又は居所】

神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目20番12号

望星ビル7階加藤内外特許事務所

【氏名又は名称】

加藤 朝道

【書類名】 手続補正書  
 【提出日】 平成10年 5月13日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【事件の表示】  
     【出願番号】 平成10年特許願第 95475号  
 【補正をする者】  
     【事件との関係】 特許出願人  
     【識別番号】 000183417  
     【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社  
 【代理人】  
     【識別番号】 100080816  
     【弁理士】  
     【氏名又は名称】 加藤 朝道  
     【電話番号】 045-476-1131

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 0010  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 1

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 0011  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 2

【手続補正 3】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 0014  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 3

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 0021  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 4

【手続補正 5】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 0026  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 5

【手続補正 6】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 0029  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 6

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 0031  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 7

【手続補正 8】

【補正対象書類名】 明細書  
 【補正対象項目名】 図1  
 【補正方法】 変更  
 【補正の内容】 8

【0010】

図1、図2（A）及び（B）を参照して、主相（強磁性相）と粒界相がその界面で整合している場合と、整合していない場合とで、界面近傍における結晶磁気異方性の分布の相違を説明する。図1又は図2（A）及び（B）において、横軸の“最外殻”とは主相の最も外側の原子層の位置を示し、“第2層”、“第3層”とはそれぞれ最外殻位置から内部に向かって数えて2番目、3番目の原子層の位置を示す。第n層とは最外殻からの距離が遠く、界面からの影響が無視できる位置を示す。図1のグラフ中、縦軸は主相の一軸異方性定数 $K_1$ （結晶磁気異方性の強さを示す）の大きさを示し、 $K_1$ の値が大きいほど主相の自発磁化の向きは磁化容易軸（c軸）の方向で安定化する。また、図1中、実施例（本発明）は図2（A）に示すように主相と粒界相が界面で整合している条件での $K_1$ の計算値を示し、比較例は図2（B）に示すように粒界相の欠落などによって界面の不整合などがある場合の $K_1$ の計算値を示している。

## 【0011】

図1を参照して、比較例においては、界面からの距離によって異方性定数 $K_1$ の大きさが大きく変化し、最外殻における $K_1$ の値が内部に比べて著しく低下している。一方、実施例においては、界面からの距離によって異方性定数 $K_1$ の大きさがあまり変化せず、むしろ最外殻相において異方性定数 $K_1$ が上昇している。従って、比較例によれば、最外殻において逆磁区の核生成に要するエネルギーが局所的に低下して核生成と磁化反転が容易になるため、磁石の保磁力が低下する。一方、実施例によれば、最外殻における $K_1$ がむしろ内部より高いため、界面における逆磁区の核生成が抑制され、その結果磁石の保磁力が増加する。

## 【0014】

Nd<sup>3+</sup>イオンの4f電子はドーナツ状に広がった空間分布をしており、その磁気モーメントJの向きは4f電子雲が広がった面に垂直に立っている。Nd<sup>3+</sup>イオンの4f電子のドーナツ状の電子雲は底面内で近接するNd<sup>3+</sup>イオンやB<sup>3+</sup>イオンの+電荷に引っ張られるため、磁気モーメントJの向きは底面に垂直な方向、すなわちc軸方向に固定される。これが、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の強い一軸磁気異方性の原因である。Ndなどの軽希土類とFeなどの遷移金属との化合物中では、両者の磁気モーメントは交換相互作用により平行にそろう傾向があり、その結果としてNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相全体の磁気モーメントはc軸方向に向く。



【0021】

## 〔異方性定数〕

本発明に基づく永久磁石において、強磁性相の最外殻近傍の異方性定数 $K_1$ の値は内部と同等、もしくはそれ以上であることが好ましい。この場合の同等とは、内部での値の少なくとも50%以上である。強磁性粒子の最外殻部における結晶磁気異方性が、粒界相が存在しない場合の該強磁性粒子の最外殻部の結晶磁気異方性に比べて強められることが好ましい。

## 【0026】

上記の主相と粒界相の組み合わせは、例えば $\text{SmCo}_5$ 主相とY粒界相のように、両相がある温度域で平衡に共存するものが好ましい。また、例えば $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 主相とZn相の反応で金属間化合物相（ $\Gamma\text{-FeZn}$ ）が形成されるように、主相と第2相とが反応することにより粒界に好ましい第3相を形成してもよい。後者の場合には、第3相が本発明でいうところの粒界相となる。

## 【0029】

## 〔磁性相と粒界相の結晶構造〕

粒界相の結晶構造は、磁性相の結晶構造と似ていることが好ましい。さらに、粒界相の結晶構造と磁性相の結晶構造とが特定の方位関係にあることが好ましい。これによって、粒界相側の特定原子と主相側の特定原子の整合性が高まる。例えば、正方晶 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物（ $R: Y$ を含む希土類元素、 $TM: Fe$ または $Co$ ）からなる主相と、 $R-TM$ 合金からなる粒界相から構成される永久磁石においては、該主相と該粒界相の界面近傍における該粒界相の結晶構造が面心立方構造であることが好ましい。さらに、面指数と方位指数に関して、該主相と該粒界相との界面近傍における結晶学的方位関係が下記の通りであることが好ましい。

## 【0031】

正方晶 $R_2TM_{14}B$ 金属間化合物（ $R:Y$ を含む希土類元素、 $TM:Fe$ または $Co$ ）からなる主相と、 $R_3TM$ 合金からなる粒界相から構成される永久磁石においては、該主相と該粒界相の界面近傍における該粒界相の結晶構造が斜方晶構造であることが好ましい。さらに、面指数と方位指数に関して、該主相と該粒界相との界面近傍における結晶学的方位関係が下記の通りであることが好ましい。

【図 1】

界面からの距離と結晶磁気異方性の関係を説明するための図であって、白丸が実施例の一軸異方性定数  $K_1$ 、黒丸が比較例の一軸異方性定数  $K_1$  を示す。

【書類名】	職権訂正データ
【訂正書類】	手続補正書

<認定情報・付加情報>

【補正をする者】	
【識別番号】	000183417
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
【氏名又は名称】	住友特殊金属株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100080816
【住所又は居所】	神奈川県横浜市港北区新横浜3丁目20番12号 望星ビル7階加藤内外特許事務所
【氏名又は名称】	加藤 朝道

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000183417]

1. 変更年月日

1990年 8月13日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

氏 名

住友特殊金属株式会社